

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/51200 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
8/02, C07C 51/31, 51/265, 63/16

B01J 19/24,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/00236

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. Januar 2001 (10.01.2001)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HECHLER, Claus
[DE/DE]; Taubenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen
(DE). KAMMEL, Ulrich [DE/DE]; Ziegelofenweg
7, 67346 Speyer (DE). MACHHAMMER, Otto
[AT/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, 68163 Mannheim
(DE). OLBERT, Gerhard [DE/DE]; Frankenweg 11,
69221 Dossenheim (DE). ZEHNER, Peter [DE/DE];
Erich-Kästner-Strasse 15, 67071 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

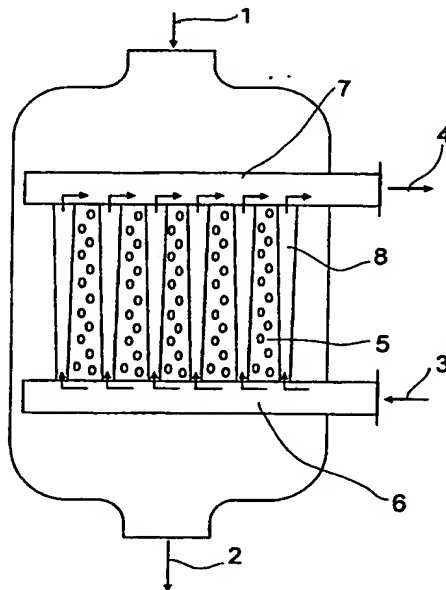
100 00 605.1

10. Januar 2000 (10.01.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION TO PRODUCE PHTHALIC ACID ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN GASPHASENOXIDATION ZU PHTHALSÄUREANHYDRID



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing phthalic acid anhydride by means of heterogeneously catalysed gas phase oxidation, in a reactor comprising an element for guiding a reaction mixture in at one reactor end and an element for guiding the product mixture out at the opposite reactor end. The reactor also comprises devices for carrying off the reaction heat, through which heat exchanger agents flow and which are configured as heat exchanger plates, these devices being located in the inner chamber of the reactor.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation in einem Reaktor mit Zuführung für ein Reaktionsgemisch an einem Reaktorende und Abführung des Produktgemisches am entgegengesetzten Reaktorende sowie im Reaktorinnenraum angeordneten Einrichtungen zur Abführung der Reaktionswärme, die von einem Wärmetauschermittel durchströmt werden und als Wärmetauscherplatten ausgebildet sind.

WO 01/51200 A2



(74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost., Altenburg, Geissler, Isenb., Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5

Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation zu Phthalsäureanhydrid

- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation.

Phthalsäureanhydrid hat eine erhebliche Bedeutung in verschiedenen Zweigen der Chemischen Industrie. Technisch wichtige Anwendungsgebiete sind Weichmacher,
15 gesättigte und ungesättigte Polyesterharze und Farbstoffe.

- In bekannten großtechnischen Verfahren zur Gasphasenoxidation zu Phthalsäureanhydrid wird ein o-Xylol, Sauerstoff und weitere Komponenten, wie Stickstoff und Wasserdampf, enthaltendes Reaktionsgemisch in einer aus Einzelpartikeln bestehenden
20 Katalysatorschüttung bei 300 bis 480°C zu einem Reaktionsgemisch umgesetzt, das neben der Hauptkomponente Phthalsäureanhydrid weiterhin Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, nicht umgesetztes o-Xylol, Inertgase, zum Beispiel Stickstoff, und weitere organische Spurenkomponenten, wie z.B. Benzoesäure, Citraconsäure und/oder dessen Anhydrid, Maleinsäure und/oder dessen Anhydrid, Essigsäure und/oder Ameisensäure
25 enthält. Die dabei freiwerdende Reaktionsenthalpie heizt das Reaktionsgemisch auf. Eine starke Erwärmung des Reaktionsgemisches verringert die Ausbeute an dem gewünschten Wertprodukt Phthalsäureanhydrid durch unselektive Überoxidation, wobei bei sehr starker Erwärmung die Gefahr besteht, daß die Umsetzung in eine homogene Verbrennungsreaktion in der Gasphase mit starkem Temperatur- und Druckanstieg
30 umschlägt.

Um den Temperaturanstieg begrenzen zu können, wird deshalb in den eingesetzten Reaktoren die Reaktionsenthalpie teilweise über die den Katalysator umgebenden

Reaktorwände abgeführt. Zu diesem Zweck wird der Reaktionsraum in viele, parallel geschaltete, als Rohre mit einem Innendurchmesser von 20 bis 45 mm ausgebildete Einzelreaktionsräume aufgelöst. Die mit Katalysatorschüttung gefüllten, senkrecht stehenden Einzelrohre werden von oben nach unten mit Reaktionsgemisch durchströmt. 5 Dabei wird mehr als 70% der Reaktionsenthalpie über die Rohrwand an ein die Rohre umströmendes Wärmetauschnittel abgegeben. Als Wärmetauschnittel werden in der Regel anorganische Salzschnelzen eingesetzt, es können jedoch auch organische Wärmetauschnittel, Metallschnelzen oder Gase wie Helium verwendet werden. Um die Erwärmung des Wärmetauschnittels im Reaktor auf kleiner als 20°C zu begrenzen, sind 10 hohe Umwälzmengen und entsprechende Pumpenleistungen erforderlich. Die Rückkühlung des Wärmetauschnittels erfolgt meist durch Erzeugung von Wasserdampf an vom Wärmetauschnittel durch- oder umströmten Rohren.

Für eine hohe Selektivität der Umsetzung ist eine Begrenzung der axialen und radialen 15 Temperaturgradienten im Reaktionsrohr auf kleiner als 60°C erforderlich. Dabei bleibt für den axialen Temperaturgradienten die interne Vorheizstrecke im Reaktionsrohr, in der das Reaktionsgemisch auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt wird, und die auch in einem dem eigentlichen Reaktor vorgeschalteten Wärmetauscher gelegt werden kann, außer Betracht. Der maximal zulässige radiale Temperaturgradient legt den maximalen 20 Rohrdurchmesser fest, während die für einen ausreichenden konvektiven Wärmeübergang im mit Katalysatorschüttung gefüllten Rohr notwendige Mindestgasgeschwindigkeit zusammen mit der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit die Mindestrohrlänge festlegt. Um diesen Forderungen zu genügen, enthalten bei großtechnischen Verfahren mit einer Erzeugung von etwa 70.000 t/a Phthalsäureanhydrid die Reaktoren zwischen 20.000 und 25 24.000 parallel geschaltete Reaktionsrohren. Die Mindestrohrlänge und die Mindestgasgeschwindigkeit führen wiederum zu einem Strömungsdruckverlust über den Reaktor von mehr als 0,3 bar. Um eine ungleichmäßige Anströmung der Reaktionsrohre und damit entsprechende Selektivitätseinbußen und die Gefahr eines Umschlagens in eine homogene Verbrennungsreaktion in der Gasphase durch lokale Überhitzung zu vermeiden, 30 wird daher der Druckverlust in jedem der zahlreichen Reaktionsrohre aufwendig abgeglichen. Daher ist das Befüllen des Reaktors mit Katalysator und dessen Entfernung sehr zeit- und kostenintensiv.

Derartige Reaktoren haben somit zum einen den Nachteil, daß sehr viele Einzelreaktionsrohre erforderlich sind, was zu einer aufwendigen Bauart und hohen Kosten führt. Darüber hinaus ist nachteilig, daß ein Zwischenkreislauf mit einem Wärmetauschnittel erforderlich ist, wodurch wiederum hohe Pumpenleistungen erforderlich sind und sich additive Kosten für die Rückkühlung des Wärmetauschnittels ergeben. Darüber hinaus tritt ein Exergieverlust auf. Ein weiterer Nachteil ist, daß der hohe Druckverlust in den einzelnen Reaktionsrohren und der hierfür notwendige Abgleich zu einer sehr aufwendigen Handhabung des Katalysators führen.

Die DE-C-197 54 185 beschreibt beispielsweise einen Reaktor mit einem zylinderförmigen Reaktorbehälter, wobei im Reaktorbehälter als Thermobleche ausgebildete Wärmetauscherplatten in vertikaler Orientierung auf dem Siebboden des Reaktors nebeneinander, mit vorgegebenem Abstand voneinander, angeordnet sind. Die Platten werden von einem Kühlmedium durchströmt, das im Bereich der Behälterdecke über geeignete Einrichtungen den Wärmetauscherplatten zugeführt und im Bereich des Behälterbodens über geeignete Einrichtungen aus den Wärmetauscherplatten abgeführt wird. Zwischen den Wärmetauscherplatten wird im Gegenstrom zum Kühlmedium ein gasförmiges Reaktionsmedium, mit Zuführung im Bereich des Behälterbodens und Abführung im Bereich der Behälterdecke geleitet. Die Druckschrift gibt keinerlei Hinweis darauf, daß ein derartiger Reaktor für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation zu Phthalsäureanhydrid eingesetzt werden kann.

Die DE-A-197 19 375 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid durch katalytische Gasphasenoxidation von Ethylen mit Sauerstoff in einem Reaktor, wobei der Katalysator in Reaktionszonen zwischen Wärmetauscherplatten angeordnet ist und vom gasförmigen Reaktionsgemisch durchströmt wird. Bei der katalytischen Gasphasenoxidation zu Ethylenoxid wird eine vergleichsweise geringe Wärmemenge je Volumeneinheit des Katalysators entwickelt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid zu schaffen, das eine erhöhte Wirtschaftlichkeit, insbesondere

bezüglich des Wärmetauschnittelaufwandes, auch bei sehr hohen Umsätzen sowie bei Anlagen mit großer Kapazität zeigt.

Zur Lösung dieses Problems wird vorgeschlagen, die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation zu Phthalsäureanhydrid in einem Reaktionsraum zwischen Wärmetauscherplatten und somit einer zweidimensional, über den Reaktorquerschnitt ausgedehnten Katalysatorschüttung durchzuführen. In überraschender Weise wurde dabei eine nicht vorhersehbare Selektivitätssteigerung der Bildung von Phthalsäureanhydrid gefunden.

Somit betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation in einem Reaktor mit Zuführung für das Reaktionsgemisch an einem Reaktorende und Abführung des Produktgemisches am gegenüberliegenden Reaktorende sowie mit im Reaktorinnenraum angeordneten Einrichtungen zur Abführung der Reaktionswärme, die von einem Wärmetauschnittel durchströmt sind, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Einrichtungen Wärmetauscherplatten sind. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in der nachfolgenden Beschreibung, den Figuren und den abhängigen Ansprüchen definiert.

Aus Ausgangsverbindungen können grundsätzlich alle zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid bekannten Edukte verwendet werden, insbesondere o-Xylol, Naphthalin oder Gemische davon. Am bevorzugtesten ist die Herstellung aus o-Xylol. Zweckmäßigerweise wird die katalytische Gasphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff oder einem diesen enthaltenden Gas, z.B. Luft, durchgeführt, wobei Sauerstoff besonders bevorzugt ist. Daneben kann das Reaktionsgemisch noch weitere Komponenten, wie zum Beispiel Stickstoff, Wasserdampf oder andere inert wirkende Verdünnungsgase, wie z.B. Kohlendioxid und/oder Methan, enthalten.

Vorzugsweise wird die Gasphasenoxidation bei Temperaturen im Bereich von 200° bis 480°C, insbesondere 300 bis 360 °C, und ggf. erhöhtem Druck, vorzugsweise bei einem Druck von 1 bis 6 bar absolut, durchgeführt.

Es können alle heterogenen Katalysatoren eingesetzt werden, die im Stand der Technik zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid bekannt sind. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Vanadium und Titan, beispielsweise V_2O_5/TiO_2 -Katalysatoren, eingesetzt. Besonders
5 bevorzugt sind Trägerkatalysatoren, bei denen das katalytisch aktive Material (Vanadium- und Titanoxid) auf einen inerten Träger, zum Beispiel Siliziumdioxid, Siliziumcarbid, Aluminiumoxid, Korund oder Silikaten, wie zum Beispiel Magnesiumsilikat, aufgebracht ist. Ein hierzu besonders geeigneter Katalysator ist in der DE-OS-2 106 796 beschrieben, bei dem es sich um einen Trägerkatalysator mit einem katalytisch aktiven Überzug aus
10 Vanadiumpentoxid und Titandioxid handelt, wobei eine Mischung aus Anatas-Titandioxid und Titandioxid-Hydrat eingesetzt wird. Der katalytisch aktiven Masse können Promotoren oder weitere Verbindungen zugesetzt werden, wie zum Beispiel Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium, Aluminium, Phosphor, Antimon, weitere Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems und/oder Seltene Erden. Geeignete Katalysatoren sind auch in der
15 EP-B-0 522 871 beschrieben, die neben dem Vanadiumoxid und Titandioxid vom Anatas-Typ weiterhin Oxide von Niob, fünfwertigem Antimon sowie wenigstens einem Element ausgewählt aus Kalium, Cäsium, Rubidium und Thallium, sowie gegebenenfalls Silberoxid enthalten. Es ist auch bekannt, Antimontrioxid dem aktiven Katalysatormaterial zuzusetzen. Die Form des Katalysators unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Es
20 kann jede feste geometrische Form verwendet werden, die Einzelteilchen umfaßt. Die Katalysatorteilchen können z.B. von sphärischer, zylindrischer, säulenförmiger oder ringförmiger Gestalt sein. So sind Katalysatoren mit ringförmigen Trägern zum Beispiel in der DE-OS-2 510 994 beschrieben. Wird der Katalysator in Form von Einzelpartikeln verwendet, so besitzen diese vorzugsweise einen hydraulischen Durchmesser im Bereich
25 von 3 bis 10 mm. Zur besseren Steuerung der Eigenschaften des Katalysators können in einem Reaktor gleichzeitig Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität, unterschiedlicher Größe und/oder unterschiedlicher Form eingesetzt werden. Auf diese Weise kann das Temperaturprofil entlang des Reaktors besser eingestellt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, auf den Träger eine erste katalytische Schicht mit Phosphor (die am aktivsten
30 ist) aufzubringen und darauf eine zweite (weniger aktive) Schicht mit Rubidium aufzubringen. Die Eigenschaften des Katalysators können auch gesteuert werden, indem dem Reaktionsgemisch Schwefel oder schwefelhaltige Verbindungen, zum Beispiel

Thiophen oder SO₂, zugegeben werden, oder in der Katalysatorschüttung zusätzlich inerte Feststoffmaterialien als Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Daneben können auch Katalysatoren eingesetzt werden, bei denen das Vanadiumoxid auf gesintertem Titandioxid abgelagert ist, wobei weiterhin Tantaldioxid oder Zirkoniumdioxid eingesetzt werden können.

Geeignete Reaktionsgemische enthalten 1 bis 15 Gew.-% der oben genannten Ausgangsverbindung, 10 bis 30 Gew.-% Sauerstoff und als Rest weitere Komponenten, zum Beispiel Stickstoff, Wasserdampf und/oder die obengenannten Verdünnungsgase, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Reaktionsgemisch.

Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reines Phthalsäureanhydrid, sondern ein Produktgemisch erhalten, das neben Phthalsäureanhydrid als Nebenprodukte zum Beispiel Benzoesäure, Citraconsäure und/oder dessen Anhydrid, Maleinsäure und/oder dessen Anhydrid, Essigsäure, Ameisensäure, nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen, etc. enthält. Üblicherweise enthält das Produktgemisch, jeweils bezogen auf den Einsatzstoff, 65 bis 100 mol.-%-Selektivität Phthalsäureanhydrid, insbesondere 80 bis 100 mol.-%-Selektivität, besonders bevorzugt 85 bis 100 mol.-%-Selektivität Phthalsäureanhydrid, und als Rest weitere Komponenten und/oder Nebenkompenten, insbesondere Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Maleinsäureanhydrid und/oder die obengenannten Nebenprodukte.

Die Form des Reaktors ist grundsätzlich keinen Einschränkungen unterworfen. Es können übliche zylindrische Reaktoren, jedoch auch quaderförmige Reaktoren eingesetzt werden. Ebenso bestehen keine Einschränkungen bezüglich der Ausrichtung der Reaktoren; die Reaktoren können grundsätzlich in jeder Position ausgerichtet sein, wobei für den Sonderfall der zylindrischen Reaktoren eine vertikale Ausrichtung in der Regel bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß werden für das Verfahren zur Gasphasenoxidation zu Phthalsäureanhydrid Reaktoren mit Einrichtungen zur Abführung der Reaktionswärme eingesetzt, die als Wärmetauscherplatten ausgebildet sind. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden mindestens 70% der im Reaktor freiwerdenden

Reaktionsenthalpie über die Wärmetauscherplatten abgeführt. Ein Teil der Reaktionsenthalpie kann auch mit dem Reaktionsgas ausgetragen werden oder im Reaktor wird ein Teil der Wärmeaustauschfläche in konventioneller Weise bereitgestellt. Hierbei kann ein Teil der Wärmeaustauschfläche auch mit Gasraum (Zwischenkühler) oder
5 Inertmaterial (Vorwärmstrecke, Nachkühler) umgeben sein.

Wärmetauscherplatten sind überwiegend flächenförmige Gebilde, die einen mit Zu- und Abführleitungen versehenen Innenraum mit geringer Dicke im Verhältnis zur Fläche aufweisen. Sie werden in der Regel aus Blechen, häufig aus Stahlblechen, hergestellt. Je
10 nach Anwendungsfall, insbesondere den Eigenschaften des Reaktionsmediums sowie des Wärmetauschmittels können jedoch spezielle, insbesondere korrosionsfeste, Werkstoffe zum Einsatz kommen. Die Zu- bzw. Abführeinrichtungen für das Wärmetauschmittel sind in der Regel an einander entgegengesetzten Enden der Wärmetauscherplatten angeordnet. Vorzugsweise bestehen die Wärmetauscherplatten aus mindestens zwei, am Umfang
15 druckdicht verbundenen und in einem Raster von 15 bis 80 mm durch punktförmige Verbindung, vorzugsweise Punktschweißen, gegeneinander abgestützte und durch Innendruck aufgeweitete Metallbleche, deren so gebildeter Innenraum von dem Wärmetauschmittel durchströmt wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die Wärmetauscherplatten eine Breite von 0,5 bis 3 m, eine maximale Länge von 8
20 m und eine Gesamtdicke von 5 bis 100 mm auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Wärmetauscherplatten aus mindestens vier Einzelblechen so aufgebaut, daß zwei die zentrale, mit Wärmetauschmittel durchströmte Tasche umgebende, vorzugsweise mit Gas gefüllte, Isoliertaschen entstehen.

25 Bezüglich der Anordnung der Wärmetauscherplatten im Reaktor gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen; die Wärmetauscherplatten können beispielsweise spiralförmig, konzentrisch oder radial im Reaktor angeordnet sein. Sie können auch in das Hüllrohr des Reaktors eingehängt werden. Vorzugsweise werden sie zu planparallelen Paketen geschichtet, zu Ringen oder Ringsegmenten gebogen und dann konzentrisch angeordnet,
30 oder spiralförmig gebogen, wobei vorzugsweise zwischen den Platten ein Zwischenraum von mindestens 4 und höchstens 60 mm verbleibt. Es besteht auch die Möglichkeit, Plattenpakete schräg zu stellen, wobei mindestens ein Paket aus Blechen so angeordnet

wird, daß die von den Platten gebildeten Strömungskanäle zur Mittelachse des Reaktors einen Winkel von 0 bis 20° aufweisen. Die Oberfläche der Wärmetauscherplatten kann auch mit einem Distanzhalter bis hin zur Katalysatorschicht versehen werden, was vorzugsweise durch Aufbringen eines Streckmetallnetzes oder Inertmaterials erfolgt.

5 Daneben können einzelne Plattenpakete bei unterschiedlichen Wärmeaustauschmitteltemperaturen betrieben werden, wobei die Temperatur längs der Reaktorachse variiert. Eine derartige Temperaturzonung ermöglicht eine Anpassung an unterschiedliche Wärmestromdichten. Daneben kann der Plattenabstand der einzelnen Plattenpakete in Strömungsrichtung entsprechend der mit zunehmendem
10 Reaktionsfortschritt abnehmenden Leistungsdichte zunehmen, was die zuvor genannte Temperaturzonung ergänzt und/oder ersetzt.

Besonders vorteilhaft können auch Wärmetauscherplatten eingesetzt werden, die keilförmig ausgebildet sind, d.h. deren von Wärmeaustauschmittel durchströmter Innenraum
15 bevorzugt kontinuierlich in Richtung des Reaktionsgemischstromes abnimmt. Derartige keilförmige Wärmetauscherplatten können beispielsweise hergestellt werden, indem zwei Bleche übereinandergelegt und in zunehmend größeren Abständen verschweißt werden. Die Platten werden anschließend in eine leicht geneigte Aufblasvorrichtung eingeklemmt und auf einen vorgegebenen Abstand aufgeblasen. Mittels keilförmig ausgebildeter
20 Wärmetauscherplatten kann die Anpassung an das Temperaturprofil der Reaktion optimiert werden. In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung können die Wärmetauscherplatten vollständig oder partiell längs verschweißt sein. Dazu werden jeweils zwei Bleche übereinander gelegt, durch Rollnahtschweißung über Längsnähte verschweißt und mittels einer geeigneten Aufblasvorrichtung aufgeblasen.

25 Gemäß einer weiteren Ausführungsvariante sind im Reaktorinnenraum und denselben im wesentlichen vollständig ausfüllend, ebene, rechteckige, parallel zueinander ausgerichtete Bleche eingebracht, wobei an jedem Blech jeweils zwei gegenüberliegende Seiten in dieselbe Richtung rechtwinklig abgekantet sind und beim jeweils darauffolgenden Blech
30 die anderen beiden einander gegenüberliegenden Seiten in dieselbe Richtung um denselben Abstand rechteckig abgekantet sind, dergestalt, daß jeweils quaderförmige Räume

entstehen, wobei die jeweils benachbarten Räume im Querstrom vom Reaktionsgemisch beziehungsweise vom Wärmetauschnittel durchströmt werden.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung sind die Wärmetauscherplatten in Längsrichtung des
5 Reaktors parallel zueinander angeordnet.

In einer weiteren Variante sind Plattenpakete derart versetzt, daß die Orientierung der Plattenquerachse zwischen mindestens zwei aufeinanderfolgenden Plattenpaketen zwischen 0 und 90° abweicht.

10

Bezüglich der in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Wärmetauschnittels gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen. Es können sowohl anorganische wie auch organische flüssige Wärmetauschnittel eingesetzt werden, die bei der Reaktionstemperatur der katalytischen Gasphasenoxidation im flüssigen Aggregatzustand verbleiben oder
15 teilweise oder ganz verdampfen. Beispielsweise ist eine Salzschnelze besonders geeignet, insbesondere eine Salzschnelze aus Natriumnitrit und Kaliumnitrat. Daneben können auch gasförmige Wärmetauschnittel, vorzugsweise Helium, eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist es, ein Wärmetauschnittel einzusetzen, das bei der Reaktionstemperatur der katalytischen Gasphasenoxidation ganz oder zumindestens teilweise verdampft. Besonders
20 bevorzugt ist hierfür Wasser. Durch Ausnutzung der Siedekühlung wird hierbei eine effiziente Wärmeabfuhrung gewährleistet, wobei für die Abfuhrung derselben Wärmemenge gegenüber dem Einsatz eines Wärmetauschnittels, das seinen Aggregatzustand nicht ändert, eine wesentliche Einsparung der erforderlichen Menge erreicht wird. In einer bevorzugten Ausgestaltung werden dem Wärmetauschnittel zum
25 Zwecke der Anhebung des Siedepunktes hochsiedende Stoffe, vorzugsweise Glykole, zugesetzt.

Siedekühlung kann sowohl im Gleich- wie auch im Gegenstrom erfolgen. Bei Betrieb im Gleichstrom mit Anströmung von unten besteht zusätzlich die Möglichkeit, den Stand der
30 siedenden Flüssigkeit so zu regulieren, daß gegen Ende des Reaktors eine geringere Wärmeabfuhr erfolgt und durch das dort nun höhere Temperaturniveau die Gesamtausbeute erhöht wird. Bei Siedekühlung stellt sich auf der Kühlmediumseite

entsprechend der Temperatur ein definierter Dampfdruck ein (bei Wasser Werte im Bereich von etwa 20 bis 120 bar), so daß eine entsprechend druckfeste Auslegung der Kühlmediumseite des Apparats erforderlich ist.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden die Wärmetauscherplatten von einem Gemisch aus Wärmetauschemitteldampf und -flüssigkeit in Form von Blasen, Tropfen und/oder einem Aerosol durchströmt. Hierbei kann gezielt soviel Wärmetauschemittel eingedüst werden, daß der Wärmetübergang weitgehend über die Gasphase erfolgt und damit gezielt verschlechtert wird.

10

Erfindungsgemäß wird das Reaktionsgemisch an einem Reaktorende dem Reaktorinnenraum zwischen den Wärmetauscherplatten zugeführt und am entgegengesetzten Reaktorende abgeführt. Das Reaktionsgemisch durchströmt somit den Reaktor durch den Zwischenraum zwischen den Wärmetauscherplatten. Dadurch findet
15 eine ständige Quervermischung des Reaktionsgemisches statt mit der Folge einer hohen Homogenität desselben.

Das Wärmetauschemittel und Reaktionsgemisch können im Gleichstrom, Gegenstrom oder Kreuzstrom durch den Reaktor geführt werden. Besonders bevorzugt wird eine
20 Gleichstromführung, da dadurch eine bessere Anpassung an das Temperaturprofil der Reaktion gewährleistet wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können zwei oder mehrere Reaktionszonen mit getrennten Wärmetauschemittel-Kreisläufen in Richtung des
25 Reaktionsgemischstromes angeordnet sein.

Der Katalysator kann in den Zwischenraum zwischen den Wärmetauscherplatten eingeführt werden, beispielsweise in Form einer ungeordneten Schüttung. Das Einbringen und der Wechsel der Katalysatorschüttung ist dabei einfacher und gleichmäßiger
30 gegenüber dem Einfüllen in die Reaktionsrohre bei bekannten Verfahren. Es entstehen größere zusammenhängende Reaktionsräume und die Verstopfungsgefahr der Katalysatorschüttung ist kleiner. Bei Anordnung des Katalysators in einer Schüttung um

die Wärmetauscherplatten ist von Vorteil, daß sich das Reaktionsgas im Fall von lokalen Verlegungen nach dem Vorbeiströmen an der Verengung wieder auf den vollen Katalysatorquerschnitt zwischen zwei Wärmetauscherplatten verteilen kann und der gesamte Reaktionsquerschnitt zum Umsatz beitragen kann.

5

Es ist jedoch auch möglich, zusätzlich oder alternativ zur Katalysatorschüttung die Wärmetauscherplatten an ihren vom Reaktionsgemisch überströmten Außenseiten katalytisch zu beschichten. Dabei wird der Katalysator mit einer Schichtdicke im Bereich zwischen 0,1 und 1,5 mm direkt auf die Platten aufgebracht. Vorzugsweise werden die zu

10 beschichtenden Platten durch mechanische Verfahren, zum Beispiel Sandstrahlen, Kugelstrahlen oder chemische Verfahren, zum Beispiel Anätzen, Vorbeschichten, vorbehandelt. Wegen der im wesentlichen ebenen Form der Wärmetauscherplatten können diese im Vergleich zu Reaktionsrohren einfacher beschichtet werden.

15 Somit umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Merkmale und Vorteile.

- Einfache Bauart mit austauschbaren Wärmetauscherplatten; bei Verwendung standardisierter Bleche für die Platten können weitere Kosten eingespart werden;
- 20 - eine hohe Druckfestigkeit ermöglicht eine effektive Kühlung unter Erzeugung von Direktdampf, wobei kein Zwischenkreislauf erforderlich ist; damit geringer spezifischer Wärmetauschkitteldurchsatz und somit geringere Pumpenleistung und verringerter Exergieverlust;
- 25 - Katalysator liegt im weitesten Sinne als eine "homogene Phase" im Reaktor (durchgehende Schüttung) vor, was einen Querausgleich von Druck, Temperatur und Zusammensetzung ermöglicht; dies führt zur abgeschwächten Bildung von "heißen Strömungskanälen", damit zur Unterdrückung der höchsten Temperaturen im Reaktor, den sog. "Hot Spots" und des weiteren zu einem geringeren Druckverlust im Reaktor,
- 30 so daß kein Abgleichen der bei bekannten Verfahren eingesetzten, einzelnen Reaktionsrohre erforderlich ist;

- die Handhabung des Katalysators ist deutlich vereinfacht; eine Vorschaltstrecke oder ein Schutzbett ("guard-bed") ist durch einfache Befüllung des Reaktors über das oberste Plattenpaket hinaus möglich.

5 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Figuren näher erläutert, die bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung darstellen.

In den Figuren werden gleiche oder entsprechende Merkmale mit gleichen Bezugsziffern versehen.

10

- Fig. 1 stellt eine besonders bevorzugte Ausführungsform eines zur Durchführung des Verfahrens besonders geeigneten Reaktors im Längsschnitt dar,
- Fig. 1a einen Querschnitt durch den Reaktor aus Fig. 1,
- Fig. 1b einen Längsschnitt durch eine Wärmetauscherplatte des Reaktors aus Fig. 1,
- 15 Fig. 1c eine bevorzugte Anordnung der Schweißstellen der Wärmetauscherplatte aus Fig. 1b,
- Fig. 2 einen Längsschnitt durch einen für die Durchführung des Verfahrens besonders geeigneten Reaktor mit Gleichstromführung von Reaktionsgemisch und Wärmetauschkittel,
- 20 Fig. 3 einen Längsschnitt durch eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines für die Durchführung des Verfahrens besonders geeigneten Reaktors mit Gegenstromführung von Reaktionsgemisch und Wärmetauschkittel,
- Fig. 4 einen Längsschnitt durch einen für die Durchführung des Verfahrens geeigneten quaderförmigen Reaktor,
- 25 Fig. 4a einen vergrößerten Ausschnitt aus dem in Fig. 4 dargestellten Reaktor zur Verdeutlichung der Bauweise der Reaktorplatten,
- Fig. 4b einen Querschnitt durch den in Fig. 4 dargestellten Reaktor und
- Fig. 5 einen Längsschnitt durch einen für die Durchführung des Verfahrens geeigneten Reaktor, der beispielhaft drei Reaktionszonen aufweist.

30

Der in Fig. 1 im Längsschnitt dargestellte Reaktor hat die Form eines Zylinders mit Zuführung des Reaktionsgemisches (1) im oberen Bereich und Abführung des

Produktgemisches (2) im unteren Reaktorbereich. Das Reaktionsgemisch wird über die Katalysatorschüttung (5) geführt. Im Reaktorinnenraum sind in Reaktorlängsrichtung Wärmetauscherplatten (8) angeordnet, die die besonders bevorzugte keilförmige Ausbildung aufweisen. Die Reaktorplatten werden von einem Wärmetauschnittel durchströmt, das über eine Zuführung (3) und eine Verteilerleitung (6) eingebracht und
5 über eine Sammelleitung (7) und eine Abführleitung (4) abgeführt wird. Der Querschnitt in Fig. 1a verdeutlicht die im wesentlichen parallele Anordnung der Wärmetauscherplatten (8).

10 Die Fig. 1b und 1c machen die bevorzugte keilförmige Ausbildung der Wärmetauscherplatten (8) sowie deren Ausbildung durch miteinander punktverschweißte Bleche deutlich.

Fig. 2 zeigt beispielhaft einen Längsschnitt durch einen Reaktor mit Gleichstromführung von Reaktionsgemisch und Wärmetauschnittel. Die Fig. 2 verdeutlicht, daß in den
15 Wärmetauscherplatten (8) der Flüssigkeitsspiegel des Wärmetauschnittels lediglich bis zu einer bestimmten Höhe steht, das Wärmetauschnittel also darüber verdampft. Die Wärmeabführung findet somit durch Siedekühlung statt.

20 In Fig. 3 ist beispielhaft eine Gegenstromführung von Reaktionsgemisch und Wärmetauschnittel dargestellt.

Fig. 4 zeigt einen Längsschnitt durch einen quaderförmigen Reaktor; die Ausbildung der Wärmetauscherplatten (8) ist im in Fig. 4a vergrößert dargestellten Ausschnitt verdeutlicht.

25 Fig. 4b zeigt einen Querschnitt durch den in Fig. 4 dargestellten quaderförmigen Reaktor.

Der in Fig. 5 im Längsschnitt dargestellte Reaktor weist beispielhaft drei Reaktionszonen mit jeweils getrennten Wärmetauschnittel-Kreisläufen auf.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation in einem Reaktor mit Zuführung (1) für das Reaktionsgemisch an einem Reaktorende und Abführung (2) am entgegengesetzten Reaktorende sowie im Reaktorinnenraum angeordneten Einrichtungen (8) zur Abführung der Reaktionswärme, die von einem Wärmetauschnittel durchströmt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtungen (8) Wärmetauscherplatten sind.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein flüssiges Wärmetauschnittel eingesetzt wird, das beim Durchströmen der Wärmetauscherplatten (8) zumindest teilweise verdampft.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die 20 Wärmetauscherplatten aus mindestens zwei, am Umfang druckdicht verbundenen und in einem Raster von 15 bis 80 mm durch punktförmige Verbindung gegeneinander abgestützte und durch Innendruck aufgeweitete Metallbleche gebildet werden, deren so gebildeter Innenraum von dem Wärmetauschnittel durchströmt wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmetauscherplatten zu planparallelen Paketen geschichtet werden, zu Ringen oder Ringsegmenten gebogen und dann konzentrisch angeordnet werden, oder spiralförmig gebogen werden.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Plattenabstand der einzelnen Plattenpakete in Strömungsrichtung entsprechend der mit zunehmendem Reaktionsfortschritt abnehmenden Leistungsdichte zunimmt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein flüssiges anorganisches oder organisches Wärmetauschnittel oder ein gasförmiges Wärmetauschnittel eingesetzt wird.
- 5
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmetauscherplatten (8) in Längsrichtung des Reaktors parallel zueinander angeordnet sind.
- 10
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Reaktionsgemisch zugewandten Flächen der Wärmetauscherplatten vollständig oder teilweise katalytisch beschichtet sind.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15
- das Reaktionsgemisch o-Xylol und ein Sauerstoff enthaltendes Gas enthält.

FIG.1A

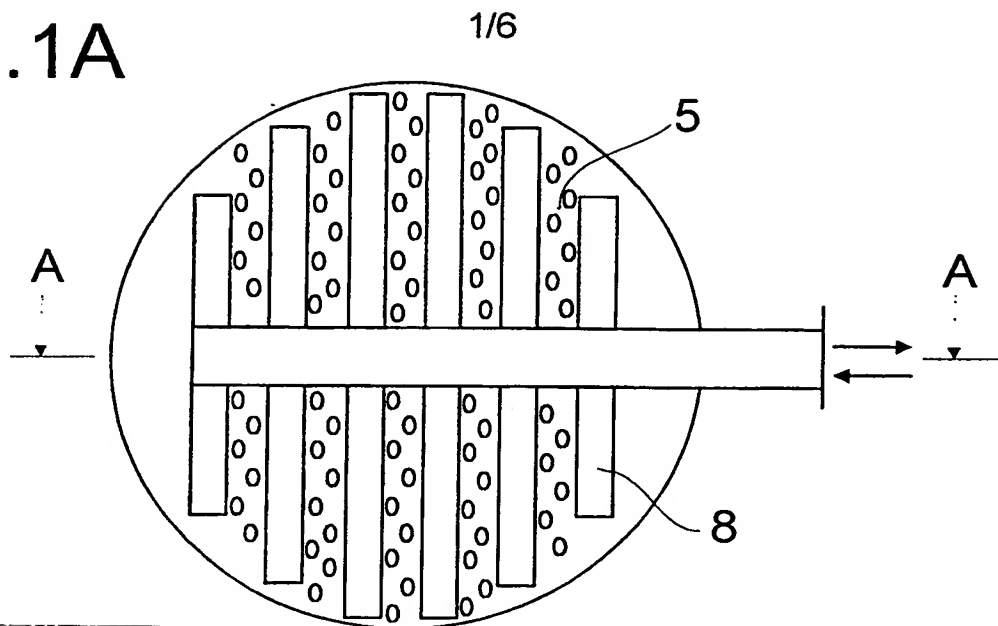


FIG.1

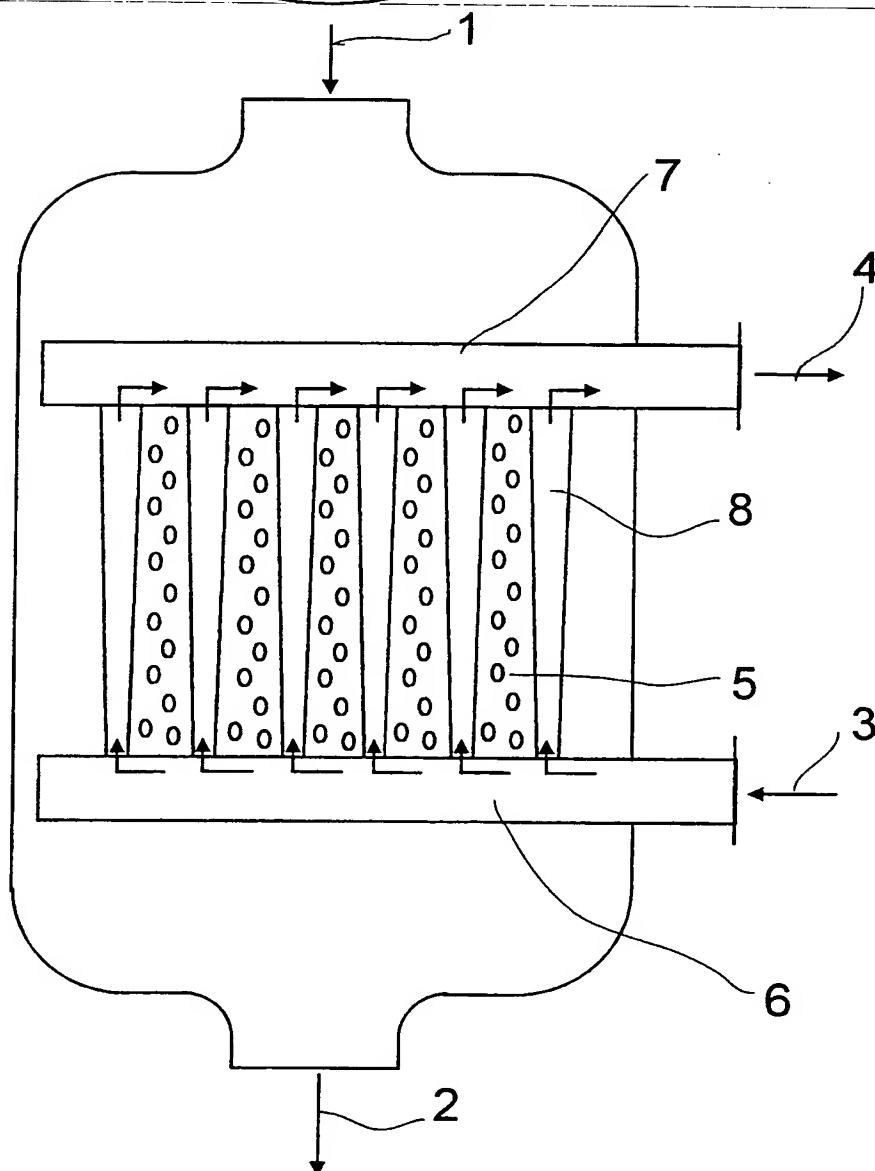


FIG.1B

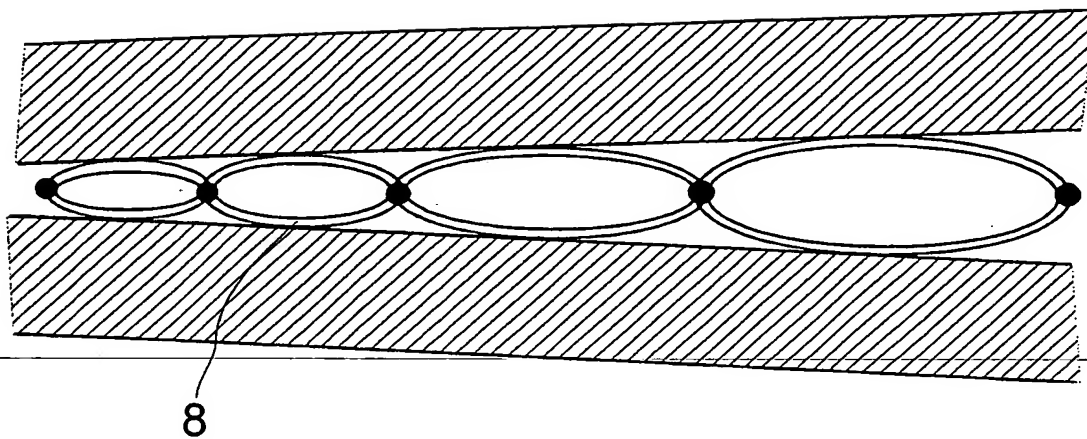


FIG.1C

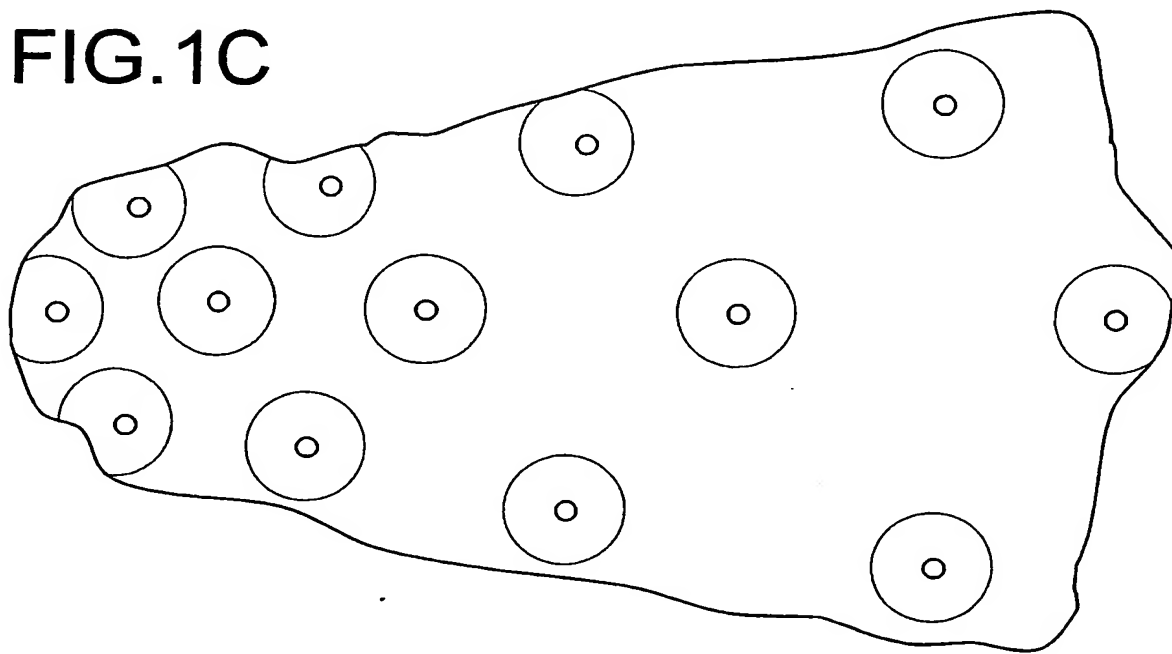


FIG.2

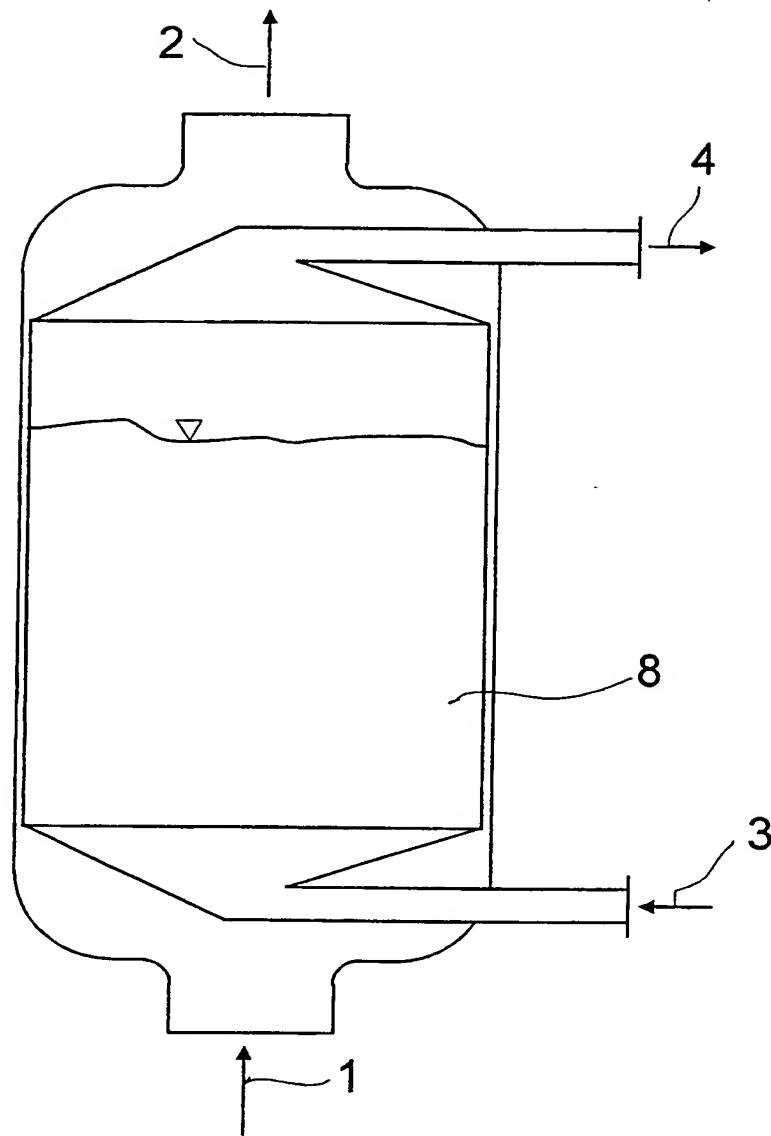


FIG.3

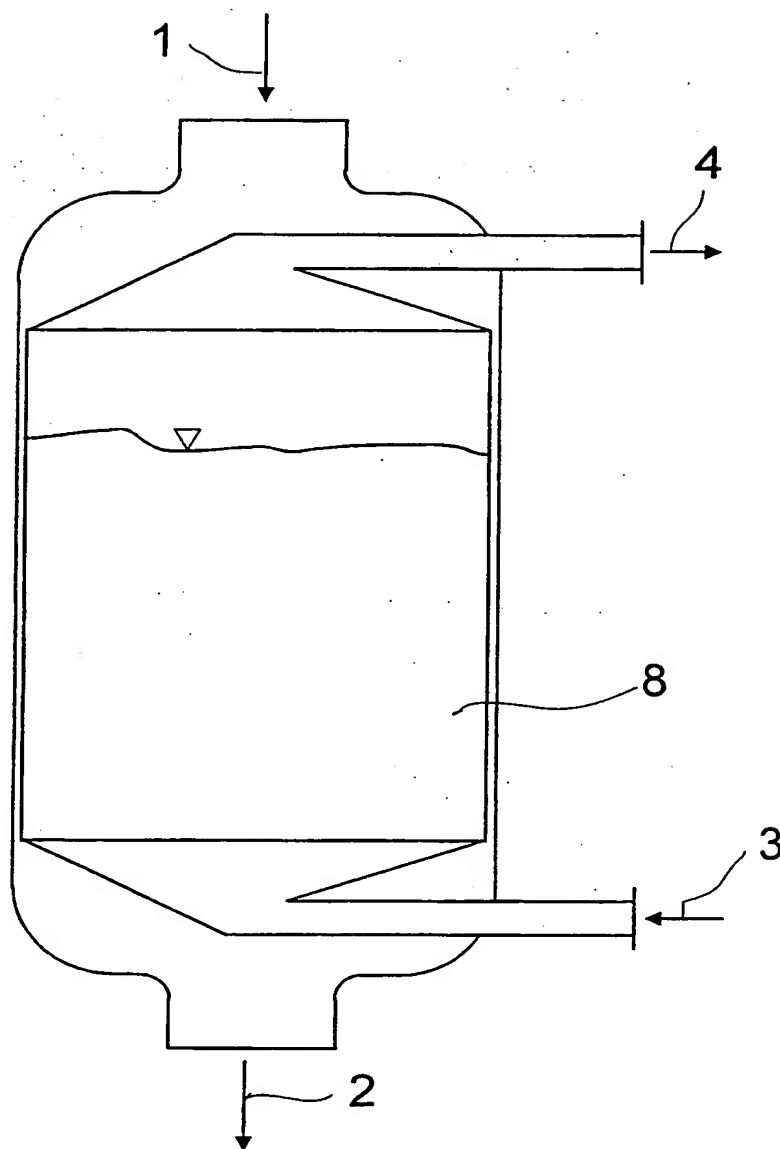


FIG.4B

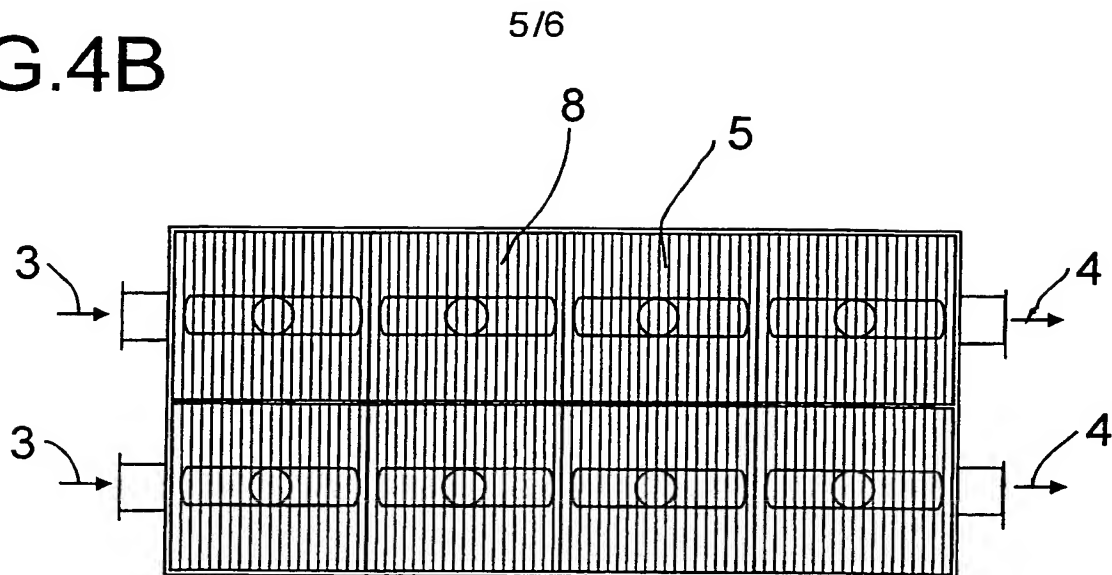


FIG.4

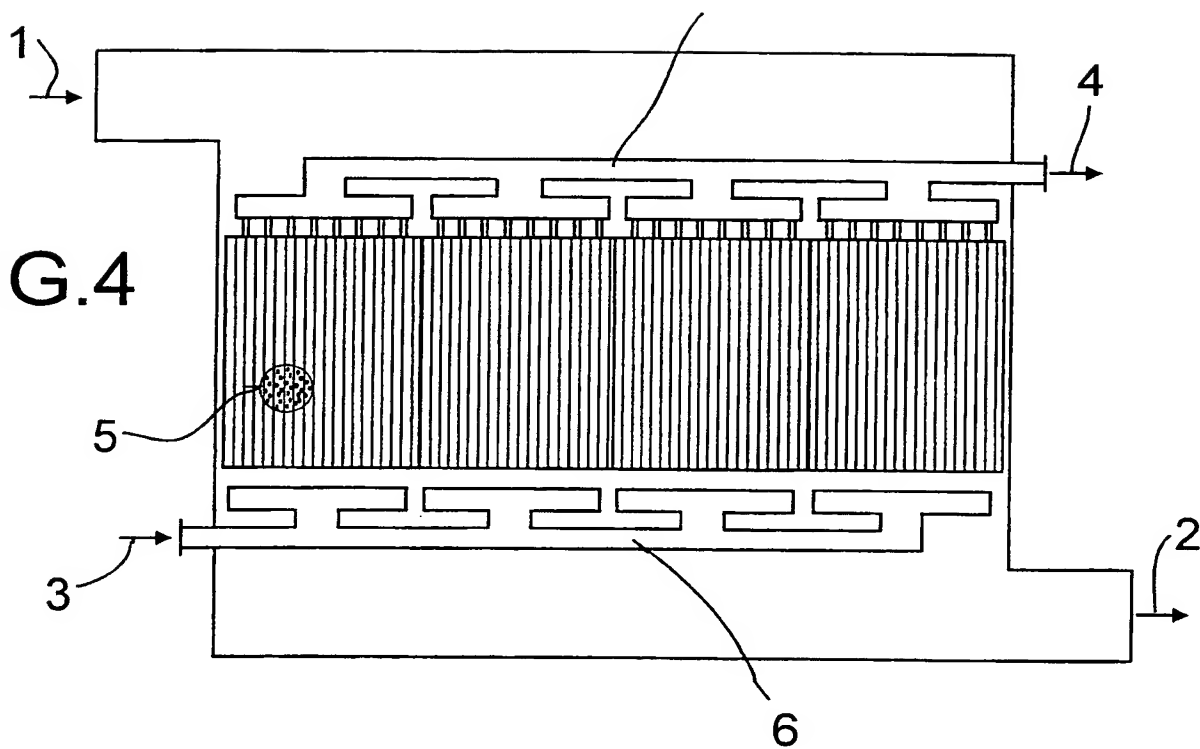


FIG.4A

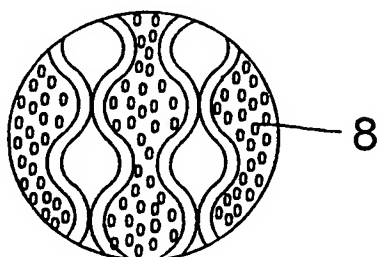
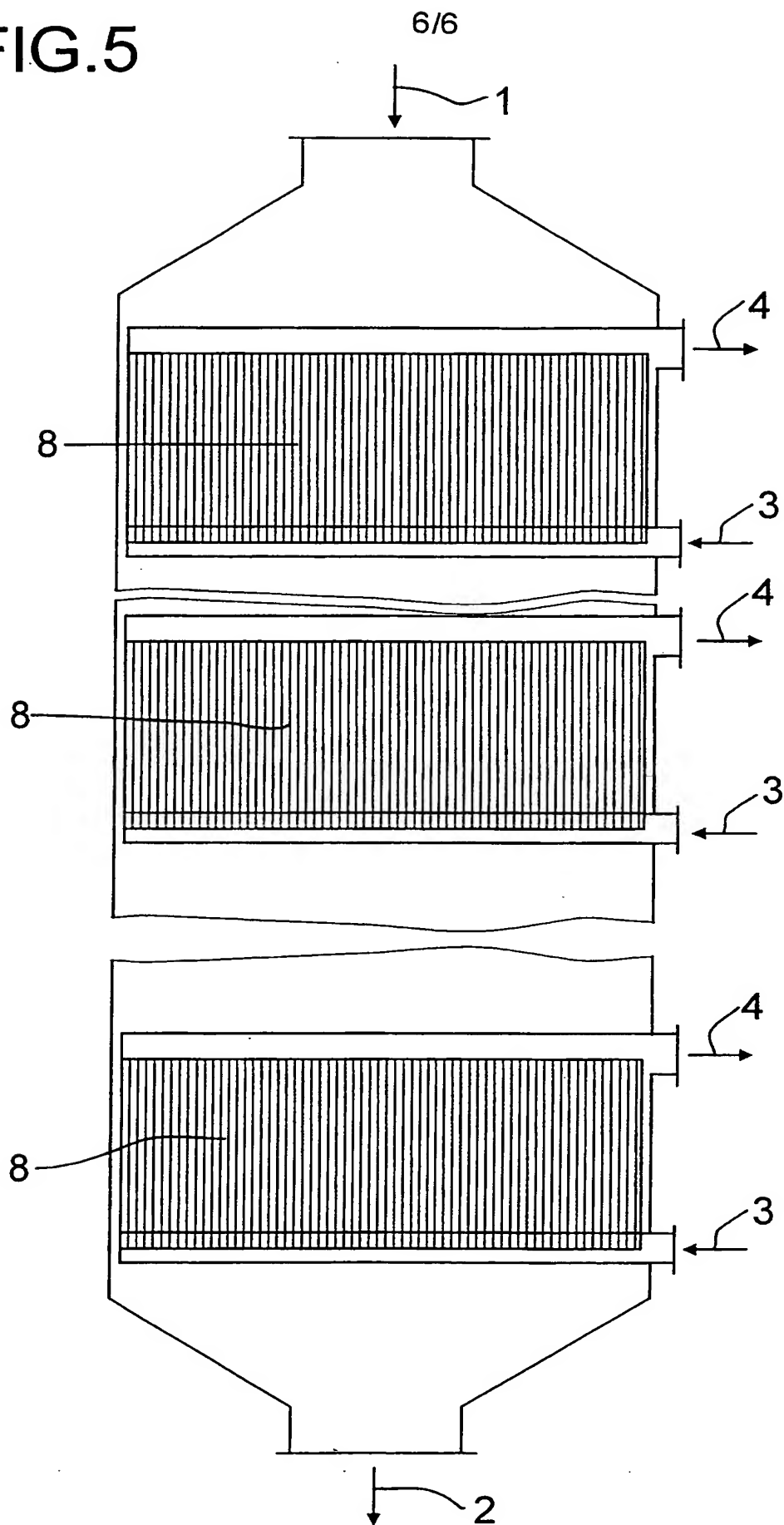


FIG. 5



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

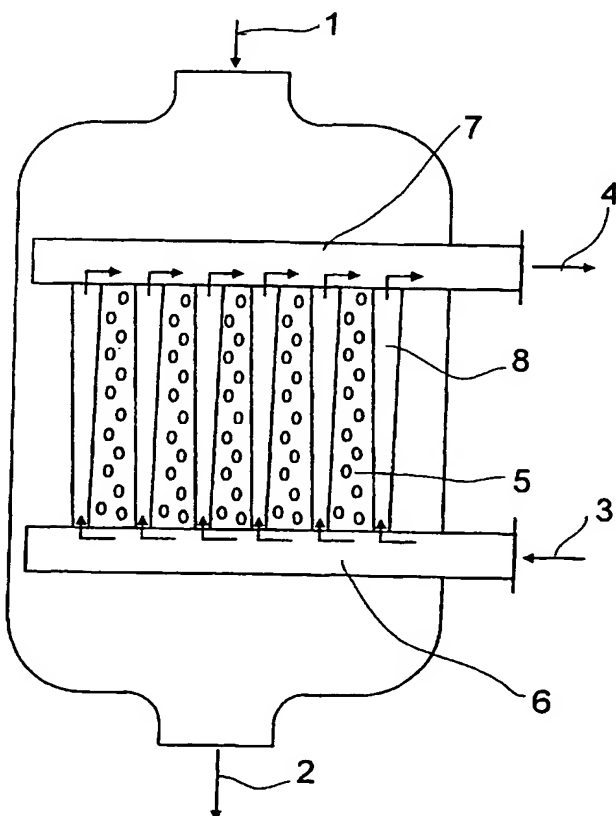
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/051200 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/31, 51/265, 57/145, B01J 8/02, 19/24
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00236
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. Januar 2001 (10.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 00 605.1 10. Januar 2000 (10.01.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HECHLER, Claus [DE/DE]; Taubenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen (DE). KAMMEL, Ulrich [DE/DE]; Ziegelofenweg 7, 67346 Speyer (DE). MACHHAMMER, Otto [AT/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, 68163 Mannheim (DE). OLBERT, Gerhard [DE/DE]; Frankenweg 11, 69221 Dossenheim (DE). ZEHNER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 15, 67071 Ludwigshafen (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost., Altenburg, Geissler, Isenb., Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION TO PRODUCE PHTHALIC ACID ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN GASPHASENOXIDATION ZU PHTHALSÄUREANHYDRID



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing phthalic acid anhydride by means of heterogeneously catalysed gas phase oxidation, in a reactor comprising an element for guiding a reaction mixture in at one reactor end and an element for guiding the product mixture out at the opposite reactor end. The reactor also comprises devices for carrying off the reaction heat, through which heat exchanger agents flow and which are configured as heat exchanger plates, these devices being located in the inner chamber of the reactor.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation in einem Reaktor mit Zuführung für ein Reaktionsgemisch an einem Reaktorende und Abführung des Produktgemisches am entgegengesetzten Reaktorende sowie im Reaktorrinnenraum angeordneten Einrichtungen zur Abführung der Reaktionswärme, die von einem Wärmetauschnittel durchströmt werden und als Wärmetauscherplatten ausgebildet sind.

WO 01/051200 A3



HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

18. Juli 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/31 C07C51/265 C07C57/145 B01J8/02 B01J19/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 100 31 347 A (BASF AG) 4 January 2001 (2001-01-04) the whole document ---	1-4, 7-9
X	US 3 247 279 A (HALCON INTERNATIONAL, INC.) 19 April 1966 (1966-04-19) the whole document ---	1-4, 7-9
Y	DE 20 16 614 A (BASF AG) 21 October 1971 (1971-10-21) the whole document ---	1-4, 7-9
Y	US 4 544 544 A (LE PAGE JEAN-FRANCOIS ET AL) 1 October 1985 (1985-10-01) the whole document ---	1-4, 7-9
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 2001

Date of mailing of the international search report

30/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00236

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 01 32301 A (BASF AG ; HECHLER CLAUS (DE); MACHHAMMER OTTO (DE); OLBERT GERHARD) 10 May 2001 (2001-05-10) the whole document ----	1-9
P,A	DE 198 57 842 A (BASF AG) 21 June 2000 (2000-06-21) column 3, line 3-20 figures 2,6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00236

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10031347	A	04-01-2001	JP 2001038195 A	13-02-2001
US 3247279	A	19-04-1966	GB 1088009 A	18-10-1967
DE 2016614	A	21-10-1971	NONE	
US 4544544	A	01-10-1985	FR 2536676 A	01-06-1984
			CA 1192024 A	20-08-1985
			DE 3342749 A	30-05-1984
			GB 2130498 A, B	06-06-1984
			JP 5051336 B	02-08-1993
			JP 59109242 A	23-06-1984
			US 4820495 A	11-04-1989
			ZA 8308801 A	31-07-1985
WO 0132301	A	10-05-2001	DE 19952964 A	10-05-2001
DE 19857842	A	21-06-2000	WO 0035574 A	22-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00236

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/31 C07C51/265 C07C57/145 B01J8/02 B01J19/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 100 31 347 A (BASF AG) 4. Januar 2001 (2001-01-04) das ganze Dokument	1-4,7-9
X	US 3 247 279 A (HALCON INTERNATIONAL, INC.) 19. April 1966 (1966-04-19) das ganze Dokument	1-4,7-9
Y	DE 20 16 614 A (BASF AG) 21. Oktober 1971 (1971-10-21) das ganze Dokument	1-4,7-9
Y	US 4 544 544 A (LE PAGE JEAN-FRANCOIS ET AL) 1. Oktober 1985 (1985-10-01) das ganze Dokument	1-4,7-9
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00236

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 01 32301 A (BASF AG ; HECHLER CLAUS (DE); MACHHAMMER OTTO (DE); OLBERT GERHARD) 10. Mai 2001 (2001-05-10) das ganze Dokument	1-9
P,A	DE 198 57 842 A (BASF AG) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Spalte 3, Zeile 3-20 Abbildungen 2,6	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10031347 A	04-01-2001	JP 2001038195 A	13-02-2001
US 3247279 A	19-04-1966	GB 1088009 A	18-10-1967
DE 2016614 A	21-10-1971	KEINE	
US 4544544 A	01-10-1985	FR 2536676 A	01-06-1984
		CA 1192024 A	20-08-1985
		DE 3342749 A	30-05-1984
		GB 2130498 A,B	06-06-1984
		JP 5051336 B	02-08-1993
		JP 59109242 A	23-06-1984
		US 4820495 A	11-04-1989
		ZA 8308801 A	31-07-1985
WO 0132301 A	10-05-2001	DE 19952964 A	10-05-2001
DE 19857842 A	21-06-2000	WO 0035574 A	22-06-2000